

ROOM-TEMPERATURE-CURING COMPOSITION

Publication number: JP11029713

Publication date: 1999-02-02

Inventor: DOI TAKAO; TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI

Applicant: ASahi GLASS CO LTD

Classification:

- international: **C08L101/10; C08K5/54; C08K5/5419; C08L101/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08L101/10; C08K5/54**

- European:

Application number: JP19970185465 19970710

Priority number(s): JP19970185465 19970710

Report a data error here

Abstract of JP11029713

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which shows good curing characteristics and low tackiness without detriment to flexibility and workability by including a hydrolyzable-silicon-containing polymer (A), a curing catalyst (B) and a silicon compound (C) which forms $R_{<2>3}SiOH$ on hydrolysis. **SOLUTION:** Component A has a silicon group represented by formula I: $-SiXR$ (wherein R_1 is a 1-20C monovalent organic group; X is hydroxyl or a hydrolyzable group; and (a) is 1-3). The main chain of the polymer is desirably a polyoxyalkylene cocain. The molecular weight (in terms of the hydroxyl value) is desirably 4,000-50,000 in applications where flexibility is of great importance. Component B is desirably a mixture of a metal salt (e.g. tin (II) carboxylate) with an organic amine. Component C has a group represented by formula II: R (wherein $R_{<2>}$ is a 1-20C hydrocarbon group or H) and is exemplified by methoxysilylsilane or hexamethylsilazane. The mixing ratio by weight among components A, B and C is $100/(0.001-10)/(0.1-10)$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29713

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-185465	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月10日	(72) 発明者	土居 孝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	鶴岡 薫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

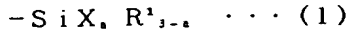
【課題】 表面タックと硬化性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

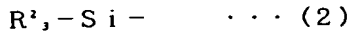
(A)、硬化触媒(B)、およびトリアルキルシラノールを生成するケイ素化合物(C)からなる硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、硬化触媒(B)、および、式(2)で表される基を有しかつ加水分解により R^1 , SiOHを生成するケイ素化合物(C)を含有する、室温硬化性組成物。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)



(式(2)中、 R^2 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数個の R^2 は同じでも異なってもよい。)

【請求項2】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

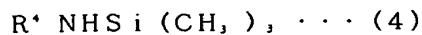
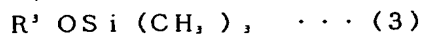
【請求項3】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】重合体(A)が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン鎖を主鎖とすることを特徴とする、請求項1、2、3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】硬化触媒(B)が2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる金属塩と有機アミン化合物とからなる、請求項1、2、3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ケイ素化合物(C)が、式(3)または式(4)で表される化合物である、請求項1、2、3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。



(式(3)中、 R^3 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、式(4)中、 R^4 は1価の有機基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤等に利用する場合に好ましい特性を備えている。

【0003】そのような湿分硬化性の重合体としては、特開平3-72527、特開平3-47825等に記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体が挙げられる。このような末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体は、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を通常有する。

【0004】このようなケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体は、硬化物の表面べたつきすなわちタックを低減するため、その硬化性組成物に、加水分解によりトリメチルシラノール等のモノシラノールを発生する化合物を添加することが行われている。

【0005】しかしこのようなケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体にモノシラノールを発生する化合物を添加した組成物は硬化性が低下する問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく良好な硬化特性、低タック性を両立しうる組成について検討した結果本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、硬化触媒(B)、および、式(2)で表される基を有しかつ加水分解により R^1 , SiOHを生成するケイ素化合物(C)を含有する、室温硬化性組成物である。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)



(式(2)中、 R^2 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数個

の R^1 は同じでも異なってもよい。))

【0009】本発明で使用する重合体は、分子鎖末端または側鎖に上記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。重合体の主鎖としては、ポリオキシアルキレン鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリオレフィン鎖などが挙げられる。主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖であることが好ましい。

【0010】このような重合体は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553等に提案されている。

【0011】以下、主鎖がポリオキシアルキレンである重合体について説明する。このような重合体は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン化合物を原料とし、末端に適宜有機基を介して加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0012】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、触媒の存在下1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0013】モノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が挙げられる。テトラヒドロフラン等も使用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0014】原料ポリオキシアルキレン化合物として高分子量のポリオキシアルキレン化合物を使用する場合には、アルカリ触媒等にて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン化合物に塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン化合物を使用できる。

【0015】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン化合物は、アルカリ触媒を用いた場合に比べ分子量分布が狭く、良好な硬化性が得られるため、このポリオキシアルキレン化合物を用いることが好ましい。

【0016】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしては特開平4-145123に記載されているトブタノールが好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン化合物の官能基数は2以上が好ましく、硬化物特性として柔軟性を強調したい場合には2または3が特に好ましく、接着性や硬

化性を強調したい場合には3~8が特に好ましい。

【0018】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物が挙げられる。

【0019】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン化合物はポリオキシプロピレングリオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0020】式(1)で表される加水分解性ケイ素基について説明する。式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。 R^1 が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。

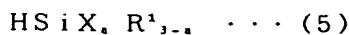
【0021】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などがある。

【0022】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXは炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。

【0023】aは1、2または3である。重合体中の加水分解性ケイ素基の数は1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。

【0024】加水分解性ケイ素基の原料ポリオキシアルキレン化合物への導入の方法は特に限定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法で導入できる。

【0025】(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、式(5)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

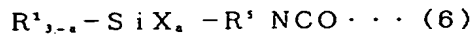


(式(5)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。)

【0026】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン化合物の側鎖に

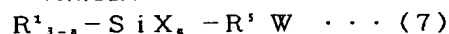
オレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0027】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に式(6)で表される化合物を反応させる方法。



(式(6)中、 R^1 、 X 、 a は前記に同じ。 R^1 は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0028】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(7)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(7)中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a は前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0029】(ニ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0030】本発明の組成物は、「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体を含有することを要する。本発明の組成物において、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基

(E)の数は、用途、必要とする特性などに応じて変える。

【0031】式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、組成物中における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%、すなわち80~100%が加水分解性ケイ素基(E)である場合、硬化速度が大きいという効果があり、深部硬化性が特に優れた硬化性組成物が得られる。この場合、特に式(1)で表される加水分解性ケイ素基の90~100%、さらに好ましくは95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0032】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる硬化性組成物が得られる。

【0033】この場合、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させると同時にシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供でき、また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のとき

は、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保しながら飛躍的に硬化性を改善できる。

【0034】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。

【0035】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した組成物を得るためには、たとえば、下記の方法(ホ)、

(ヘ)がある。(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

【0036】(ホ)式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体の両方を使用する。

【0037】本発明における重合体の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できる。すなわち柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の水酸基から換算した分子量(以下、水酸基価換算分子量)で4000~50000の重合体が適する。6000~50000であることがより好ましく、8000~25000であることが特に好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には水酸基価換算分子量1000~30000の重合体が適する。1000未満では硬化物が脆いものとなり50000超では高粘度のため作業性が著しく悪くなる。3000~20000であることがより好ましく、6000~20000であることが特に好ましい。

【0038】本発明では重合体を硬化させるために硬化触媒(B)が必須である。硬化触媒(B)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応は有意な反応速度を得にくい。硬化触媒の使用量としては、重合体(A)100重量部に対し、0.001~10重量部の範囲で使用するのがよく、0.01~5重量部使用するのが特に好ましい。

【0039】硬化触媒(B)は、2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる金属塩と有機アミン化合物の混合物とからなることが特に好ましい。これら金属カルボン酸塩そのものにも重合体(A)の硬化を促進する作用があるが、有機アミン化合物と併用することにより硬化性をさらに改良できる。

【0040】金属塩は直鎖状または分枝状の炭素数20以下の脂肪族カルボン酸の塩であることが好ましい。炭素数20以下の脂肪族カルボン酸としては、ヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、ラウリン酸、ス

テアリン酸などがある。これら金属塩は混合物であってもよい。

【0041】有機アミン化合物としては、炭素数20以下のモノアミンまたは炭素数20以下のポリアミンが好ましい。分子内にアミノ基と式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物も使用できる。

【0042】炭素数20以下のアミンとしては、たとえば、炭素数20以下の脂肪族モノ(またはポリ)アミン、炭素数20以下の脂環族モノ(またはポリ)アミン、炭素数20以下の芳香族モノ(またはポリ)アミンから選ばれることが好ましい。具体的には以下のものが例示できる。

【0043】モノアミン：メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、N-エチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等。

【0044】ポリアミン：エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、N、N、N'、N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン等。

【0045】また分子内にアミノ基と式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物としては、アミノ基含有シランとして知られる分子内に加水分解性ケイ素基を有する有機アミン化合物、およびアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとして知られる分子内にエポキシ基と加水分解性ケイ素基とを有する化合物との反応物が特に好ましい。

【0046】アミノ基含有シランとして具体的には、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシランがある。

【0047】また、これらのアミノ基含有シランと反応させるエポキシ基含有シランとしてはγ-グリシジルオ

キシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシランなどがある。

【0048】上記の他、チタン酸アルキルエステル塩、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレート等のような各種4価の金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸も使用できる。

【0049】本発明に使用するケイ素化合物(C)は式(2)で表される基を有し、加水分解により R^2 、 $Si-OH$ を生成するケイ素化合物である。

$R^2, Si \cdots (2)$

(式(2)中、 R^2 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数個の R^2 は同じでも異なってもよい。)

【0050】このようなケイ素化合物(C)としては、特に式(8)または式(9)で表されるケイ素化合物を用いることが好ましい。

$R^3 OSiR^2, \cdots (8)$

$R^4 NHSiR^2, \cdots (9)$

(式(8)、(9)中、 R^2 は前記に同じ、 R^3 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、 R^4 は1価の有機基である。)

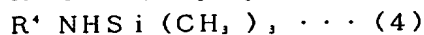
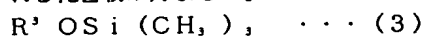
【0051】 R^2 は炭素数1~10の非置換の炭化水素基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。メチル基が特に好ましい。 R^3 としては炭素数1~10の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基であることが好ましい。 R^4 は1価の有機基である。 R^4 の炭素数は1~20、特に1~10であることが好ましい。 R^4 は上記式(2)で表される基を有する基であってもよく、アシル基または上記式(2)で表される基であることが好ましい。

【0052】式(8)で表される化合物としては、たとえば、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシラン、2-クロロプロピルオキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、2-メチルフェノキシトリメチルシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、メトキシジメチルフェニルシラン、メトキシメチルジフェニルシラン、フェノキシジメチルフェニルシラン等が挙げられる。式(9)で表される化合物としては、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

【0053】その他式(8)や式(9)で表されるもの以外のケイ素化合物(C)としては、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ノナメチルトリシラザン、1-フェニル-4-トリメチルシリル-5-テトラゾリノン、N-トリメチルシリル-N、

N'-ジフェニル尿素、N-トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルピペリジン、トリメチルシリルトリフルオロメチルスルホネート、トリメチルヨードシラン、トリメチルシリルニトリル、トリメチルシリルアジド、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N、N-ジメチルアミノトリメチルシラン、N、N-ジエチルアミノトリメチルシラン、ヘプタメチルジシラザン等も使用しうる。

【0054】これらケイ素化合物(C)中では、R³がメチル基である式(8)または式(9)で表される化合物が特に好ましい。すなわち式(3)、式(4)で表される化合物が好ましい。



(式(3)中および式(4)中、R³、R⁴は前記に同じである。)

【0055】具体的にはフェノキシトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシランや、ヘキサメチルジシラザンが入手容易なこと、合成が簡便であることから望ましい。

【0056】ケイ素化合物(C)の使用量は、特に限定されず、目的とする硬化物の物性にあわせて使用量を自由に設定できるが、通常は重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。0.1重量部未満では効果が小さく、また10重量部ではケイ素化合物が高価であるためコストと性能のバランスという点で好ましくない。

【0057】本発明の室温硬化性組成物は重合体(A)と硬化触媒(B)とケイ素化合物(C)を混合することによって得られるが、重合体(A)とケイ素化合物(C)を混合する方法については、大きく分けて以下の3通りがある。

【0058】第1の方法は、ケイ素化合物(C)を重合体(A)に単に添加する方法である。ケイ素化合物(C)の性状に応じて、加熱攪拌条件などを調整し、均一に分散、溶解させればよい。この場合完全に均一な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても分散していれば十分に目的は達せられる。また必要に応じて、分散安定剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

【0059】第2の方法は、最終製品を使用する際に、ケイ素化合物(C)を所定量添加混合する方法である。たとえば2成分型のシーリング材として使用するような場合、基剤と硬化剤の他に第3成分としてケイ素化合物(C)を添加混合して使用できる。

【0060】第3の方法は、ケイ素化合物(C)をあらかじめ重合体(A)と反応させてしまうもので、必要に応じて、スズ系、チタン酸エステル系、酸または塩基性触媒を併用し、減圧下、加熱脱気する方法である。

【0061】本発明の組成物にはさらに必要であれば、充填剤、可塑剤、顔料、チキソ性付与剤、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0062】充填剤としては、炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石棉、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)100重量部に対して50~800重量部が好ましい。特に50~250重量部が好ましい。

【0063】可塑剤としては、フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤、ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリオキシアルキレン類、ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)100重量部に対して0~100重量部が好ましい。

【0064】顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が、チキソ性付与剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等が挙げられる。

【0065】本発明の硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0066】

【実施例】以下に本発明を実施例(例7~9)および比較例(例10~12)により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。実施例および比

較例は製造例(例1~6)で製造した重合体(P1~P6)を用いた。部は重量部を示す。

【0067】[例1]グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオールを得た。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量18000の重合体P1を得た。

【0068】[例2]水酸化カリウムを用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレングリコールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロピレングリコールをナトリウムアルコキシドに変換した後、塩化アリルを反応させて末端にアリルオキシ基を有するポリオキシプロピレンを得た。ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0069】水酸化カリウムを用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基を上記と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。

【0070】この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P2を得た。

【0071】[例3]プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレングリコールを得た。得られたポリオキシプロピレングリコールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシランとメチルジメトキシシランの70対30重量比の混合物を白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基とメチルジメトキシシリルプロピル基の両方を有する分子量12000の重合体P3を得た。

【0072】[例4]グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオールを得た。これにイソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換して、分子量18000の重合体P4を得た。

【0073】[例5]水酸化カリウムを用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレングリコールを

金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロピレングリコールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0074】水酸化カリウムを用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。

【0075】この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する重合体混合物P5を得た。

【0076】[例6]プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレングリコールを得た。得られたポリオキシプロピレングリコールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランのみを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量12000の重合体P6を得た。

【0077】[例7~12]例1~6で得られた重合体P1~P6の100部に対し、ケイ素化合物(C)としてフェノキシトリメチルシラン2部、炭酸カルシウムを150部、DOPを50部、チクソ性付与剤を3部、フェノール系酸化防止剤を1部を加え窒素雰囲気下で混練した後、硬化触媒(B)として2-エチルヘキサン酸スズ(II)3部とラウリルアミン0.5部とを混練して硬化性組成物を得た。

【0078】この組成物の内部硬化性評価のため、組成物粘度が20℃で160万センチポイズ(cP)に到達する時間(単位:時間)を測定した。また、この組成物を20℃、65%湿度で養生し、1日後、3日後および7日後の表面タックを指触により評価した。さらにこの硬化物を50℃、60%湿度で7日間(計14日)養生し、タックの評価をした。ここで表面タックの評価は、◎:全くべとつかない、○:ややべとつきがある、△:かなりべとつきがある、×:きわめてべとついている、とした。結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

例	7	8	9	10	11	12
重合体	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6
160 万 c P 到達時間	1.9	3.4	2.3	3.7	5.2	4.6
1 日後 表面タック	◎	△	○	×	×	×
3 日後 表面タック	◎	○	◎	△	×	△
7 日後 表面タック	◎	◎	◎	○	△	△
14 日後 表面タック	◎	◎	◎	○	△~○	○

【0080】

硬化性に優れる。

【発明の効果】初期の表面タックの低減効果が大きく、

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年4月14日(2005.4.14)

【公開番号】特開平11-29713

【公開日】平成11年2月2日(1999.2.2)

【出願番号】特願平9-185465

【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 101/10

C 0 8 K 5/54

【F I】

C 0 8 L 101/10

C 0 8 K 5/54

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月7日(2004.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

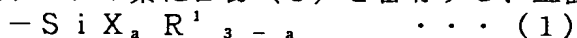
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、硬化触媒(B)、および、式(2)で表される基を有しかつ加水分解により R^2 、SiOHを生成するケイ素化合物(C)を含有する、室温硬化性組成物。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)



(式(2)中、 R^2 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、または水素原子であり、複数個の R^2 は同じでも異なってもよい。)

【請求項2】

式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】

式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】

式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】

重合体(A)が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン鎖を主鎖とすることを特徴とする、請求項1、2、3または4記載の室温硬化性組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 2】

これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は 6 以下が好ましく、4 以下が特に好ましい。好ましい X は炭素数 4 以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基が例示できる。また X が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。